

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PC 9245
国際調査報告で
採られた文献
OSP-20286 US 計 21

PUBLICATION NUMBER : 08078318
PUBLICATION DATE : 22-03-96

APPLICATION DATE : 08-09-94
APPLICATION NUMBER : 06240504

APPLICANT : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD;

INVENTOR : NAITO MAKIKO;

INT.CL. : H01L 21/027 C08L 33/02 C08L 33/04 C09D 4/00 G03F 7/027 G03F 7/028 G03F 7/033 H05K 3/06 H05K 3/18 H05K 3/28

TITLE : ALKALI DEVELOPMENT TYPE PHOTO-RESIST COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide an alkali development type photo-resist composition suitable for photo-fabrication such as the formation of a bump, the formation of a wiring, inter-layer insulation, circuit protection, the machining and manufacture of a precision part, etc., conducted when a circuit board is manufactured and a semiconductor and an electronic part are mounted on the circuit board.

CONSTITUTION: An alkali development type photo-resist composition contains (A) a copolymer consisting of (a) a 5-40wt.%, repeating unit composed of an unsaturated carboxylic acid, (b) a 10-40wt.%, repeating unit made up of a radical polymerizable compound having a hydroxyl group, (c) a 0-60wt.%, repeating unit consisting of (meth)acrylic acid cyclic alkyl ester, and (d) a 20-60wt.% repeating unit composed of another radical polymerizable compound, (B) a polymerizable compound having at least one ethylene unsaturated double bonds and (C) a photopolymerizable initiator.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78318

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
C 0 8 L 33/02	L H V			
33/04	L H V			
C 0 9 D 4/00	P D R			

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-240504

(22) 出願日 平成6年(1994)9月8日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 千葉 秀貴

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 斉藤 則彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 佐野 公康

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 回路基板の製造および半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行うパンプ形成、配線形成、層間絶縁、回路保護および精密部品加工・製造などのフォトファブ리케이션に好適なアルカリ現像型フォトレジスト組成物を提供する。

【構成】 (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰り返し単位5~40重量%と、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位10~40重量%と、(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰り返し単位0~60重量%と、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位20~60重量%とからなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤を含有することを特徴とするアルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰り返し単位5~40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位10~40重量%、(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰り返し単位0~60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位20~60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とするアルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【請求項2】 (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰り返し単位5~40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位10~40重量%、(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰り返し単位10~60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位20~60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とするアルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰り返し単位5~40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位10~40重量%、(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰り返し単位10~60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰り返し単位20~60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とするフォトファブリケーション用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フォトレジスト組成物に関し、さらに詳しくは、回路基板の製造および半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行うパンプ形成、配線形成、層間絶縁層、回路保護膜、及び精密部品加工・製造などのフォトファブリケーションに好適なアルカリ現像型フォトレジストに関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトファブリケーションとは、パターンを一括転写して微細加工する技術であり、集積回路の配線形成など平面状のもの、パンプのような厚みを必要とするもの、さらに精密部品加工・製造と呼ばれるある程度の立体的加工をする技術を含むものである。プリント配線板等の回路を形成する方法としては、金属ペーストの印刷、金属層のエッチング、電気めっき、無電解めっきによる方法が知られている。めっきによる配線形成時に使用されるレジストには、めっき時にめっき不要部分を被覆するため、密着性、厚膜での高解像性の他、耐

めっき液性、耐薬品性等の各種耐性が要求される。また、配線パターンが高密度化するにつれ、微細なレジストパターンの開口部にめっきを成長させる必要が生じ、めっき液がレジストパターン表面ではじかないような、いわゆる濡れ性の良いレジスト表面が望まれる。従来より、回路基板の製造、半導体や電子部品の回路基板への実装などの分野においてエッチング用、めっき用、絶縁部形成用レジストとして、溶剤現像型のドライフィルムレジストが用いられてきた。しかし、現像の際には大量の溶剤が必要とされる為、大気汚染などの安全性衛生面から使用しがたいという欠点を有するものであった。そこで、有機溶剤を使用しないアルカリ現像型のドライフィルムレジストや液状フォトレジストが開発されているが、ドライフィルムレジストは、熱圧着の際に気泡が生じやすく、また密着性や耐熱性にも劣り使用しがたい面がある。

【0003】 これまでに、アルカリ現像型液状フォトレジストとしては、種々開示されており、メタクリル酸とメタクリル酸アルキルの共重合体を用いるもの(特公昭54-34327号公報)、不飽和カルボン酸とアルキル基の炭素原子数が4以上のメタアクリル酸アルキルエステルとのガラス転移点80℃以上の共重合体を用いるもの(特公昭58-12577号公報)、不飽和カルボキシル基含有単量体とスチレン型単量体または非酸性ビニル化合物との共重合体を用いるもの(特公昭55-38961号公報)、 α 、 β -不飽和カルボン15~40重量%と(メタ)アクリル酸アルキルエステル15~45重量%及びスチレン型単量体40~60重量%からなる共重合体を用いるもの(特公昭54-25957号公報)が知られているが、何れの場合にも、耐めっき性、耐薬品性、耐熱性において、要求を十分満足するものとはいえなかった。そこでレジスト組成物中に熱架橋を起こさせるものが各種(特開昭62-187722号報、特開昭64-62375号報)検討され、上記の耐性を向上させる試みがなされてきた。

【0004】 しかしながら、これらの組成物は各種耐性は向上したものの、現像後の基板との密着性と、パターン形成後のめっき液との濡れ性の点に於いて満足できるものではなかった。現像時にレジスト膜と基板との密着性が乏しいと、パターンサイズが微細化するにつれ、現像中にレジストパターンが基板から脱落する問題が生じる。また、レジスト膜のめっき液に対する濡れ性が低いと、めっきを形成するレジストの開口部へのめっき液の浸透が不十分となり、均質なめっきパターンが形成されないという問題があった。特に形成するめっきパターンが微細化するにつれこの問題が顕著であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこれらの現状に鑑み、アルカリ現像性、厚膜解像性を有し、しかも、露光部において、耐めっき性、耐薬品性、半田耐熱性、

絶縁性に優れ、さらに現像時の基板との密着性と、形成したレジストパターンへのめっき液に対する良好な濡れ性を示すアルカリ現像型フォトレジスト組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、次を提供するものである。

1. (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰返し単位5～40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰返し単位10～40重量%、

(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰返し単位0～60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰返し単位20～60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とするアルカリ現像型フォトレジスト組成物。

2. (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰返し単位5～40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰返し単位10～40重量%、

(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰返し単位10～60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰返し単位20～60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とするアルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【0007】3. (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰返し単位5～40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰返し単位10～40重量%、(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰返し単位10～60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰返し単位20～60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とするフォトファブ리케이션用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。本発明において、フォトファブ리케이션用とは、電子部品回路基板の配線またはパンプ形成、層間絶縁膜、回路保護膜の形成、精密部品加工・製造等に使用することを意味する。

【0008】以下に更に好ましい態様について述べる。

1) (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰返し単位5～40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰返し単位10～40重量%、

(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰返し単位0～60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰返し単位20～60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開

始剤、を含有することを特徴とするフォトファブ리케이션用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

2) (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰返し単位5～40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰返し単位10～40重量%、

(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰返し単位10～60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物20～60重量%からなる共重合体、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする回路基板形成用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【0009】3) (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰返し単位5～40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰返し単位10～40重量%、(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰返し単位10～60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰返し単位20～60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする精密部品加工・製造用アルカリ現像型フォトレジスト組成物。

4) (A) (a) 不飽和カルボン酸からなる繰返し単位5～40重量%、(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物からなる繰返し単位10～40重量%、

(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステルからなる繰返し単位10～60重量%、(d) 他のラジカル重合性化合物からなる繰返し単位20～60重量%からなる共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物および(C) 光重合開始剤を含有し、膜厚10～120μmに形成可能なアルカリ現像型フォトレジスト組成物。

【0010】以下、本発明の組成物の構成成分について説明する。

(A) 成分(共重合体(A))：本発明に用いられる共重合体(A)は、アルカリ可溶性の共重合体である。共重合体(A)は、(a) 不飽和カルボン酸を有するラジカル重合性化合物と(b) 水酸基を有するラジカル重合性化合物、(c) (メタ) アクリル酸環状アルキルエステル、(d) 他のラジカル重合性化合物とを、溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

【0011】不飽和カルボン酸(a)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸；モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルサクシネート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルマレエート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルフタレート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチルヘ

5

キサヒドロフタレート、等、(メタ)アクリル酸などにジオールを介してジカルボン酸を縮合させたもののほか、不飽和ジカルボン酸のモノエステル等が好適に使用できる。共重合体(ア)中に占める不飽和カルボン酸の共重合割合は、5~40重量%である。5重量%未満であると、得られた共重合体がアルカリ水溶液に溶解しにくくなるので現像後に膜残りを生じ易く十分な解像度を得難い。逆に40重量%を越えると、得られた共重合体のアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解、すなわち膜減りが起こり易くなる。

【0012】水酸基を有するラジカル重合性化合物

(b)としては、例えばアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(東亜合成化学(株)社製アロニックスM-5700、共栄社油脂(株)社製M-600A)、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸(共栄社油脂(株)社製HOA-MPE)、東亜合成化学(株)社製アロニックスM-154、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等を挙げることができる。共重合体(ア)中に占める水酸基を有するラジカル重合性化合物の共重合割合は、10~40重量%である。10重量%未満であると、組成物から得られるパターンめっき液に対する濡れ性が不十分なものとなり、40重量%を越えると、得られた共重合体のアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解、すなわち膜減りが起こり易くなる。

【0013】(メタ)アクリル酸環状アルキルエステル

(c)は、共重合体(ア)に共重合させることによって、共重合体の機械的特性を適度にコントロールし、アルカリ水溶液に対する溶解性を調整し、また重合体や組成物の安定性を向上させる。(メタ)アクリル酸環状アルキルエステルの例としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。共重合体(ア)中に占める(メタ)アクリル酸環状アルキルエステル(c)の共重合割合は、0~60重量%であり、好ましくは10~60重量%である。

【0014】他のラジカル重合性化合物(d)は、主として共重合体(ア)に共重合させることによって、共重合体の機械的特性を適度にコントロールし、アルカリ水溶液に対する溶解性を調整する。他のラジカル重合性化合物(d)の例としては、たとえばメチルメタクリレ-

6

ト、エチルメタクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル;フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アリールエステル;マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル;スチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等を用いることができる。また共役ジオレフィン系不飽和化合物としては、たとえば1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ジメチルブタジエン等を用いることができる。

【0015】そのほか(d)成分としてはエポキシ基を有するラジカル重合性化合物をも挙げることができる。エポキシ基を有するラジカル重合性化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル等を挙げることができる。これらの他のラジカル重合性化合物は複数種用いることもできる。共重合体(ア)中に占める他のラジカル重合性化合物の共重合割合は、20~60重量%である。

【0016】共重合体(ア)を重合する際に用いられる重合溶媒としては、たとえばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類;エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート等の多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類;トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類;酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシ

7

プロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等などのエステル類等が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、エステル類が好ましい。

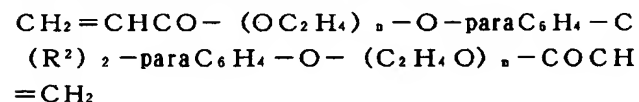
【0017】ラジカル重合における重合触媒としては通常のラジカル重合開始剤が使用でき、たとえば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, -ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビバレート、*



(但し、 $n=0\sim 8$ 、 R^1 はHまたはC1~C9のアルキル基)

これらの具体例として、市販品のアロニックスM-101 ($n=2$ 、 $\text{R}^1=\text{H}$)、同M-102 ($n=4$ 、 $\text{R}^1=\text{H}$)、同M-111 ($n=1$ 、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-113 ($n=4$ 、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-114 ($n=8$ 、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-117 ($n=2, 5$ 、 $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$) (以上東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD R-564 ($n=2, 3$ 、 $\text{R}^1=\text{H}$) (日本化薬(株)製)が挙げられる。その他の類似化合物として、市販品のKAYARAD TC-110S、同TC-120S (日本化薬(株)製)、V-158、V-2311 (大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0019】エチレン性不飽和二重結合が2つの重合性化合物：2価アルコールの(メタ)アクリル酸ジエステルである2官能(メタ)アクリレートをを用いることができる。2官能(メタ)アクリレートの好ましい例としては、次式で示される化合物が挙げられる。



(但し $n=0\sim 8$ 、 $m=0\sim 8$ 、 R^2 はHもしくは CH_3)

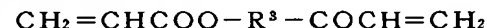
これらの具体例として、市販品のアロニックスM-210 ($n=2$ 、 $m=2$ 、 $\text{R}^2=\text{CH}_3$) (東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD R-551 ($n+m=4$ 、 $\text{R}^2=\text{CH}_3$)、同R-712 ($n+m=4$ 、 $\text{R}^2=\text{H}$) (以上日本化薬(株)製)が挙げられる。

【0020】また、次式で示される化合物も好適に使用できる。

8

* 1, 1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過氧化物および過酸化水素等を挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせることでレドックス型の開始剤としても良い。共重合体(A)の分子量およびその分布は、本発明の組成物の溶液を均一に塗布することが可能である限り、特に限定されるものではない。

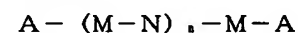
【0018】(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物(以下、重合性化合物(B)と記す。)：重合性化合物(B)としては、熱重合もしくは光重合するものであれば特に限定はされないが、以下のような例を挙げることができる。エチレン性不飽和二重結合が1つの重合性化合物：共重合体(A)を合成する際に使用したラジカル重合性の化合物を使用することができるが、好ましくはメタクリル酸及びアクリル酸のモノエステルとして次式で表される化合物が使用できる。



(但し R^3 =炭素数2~8のオキシアルキル基もしくはエチレングリコール基、プロピレングリコール基を1~10繰り返したもの)

これらの具体例として、市販品のアロニックスM-240 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $n=4$)、同M-245 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $n=9$) (東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD HDDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}-$)、同NPGDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O)}-$)、同TPGDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O)}-$)、同PEG400DA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-$ 、 $n=8$)、同MANDA ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O)}-$)、同HX-220 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m-$ 、 $m+n=2$)、同HX-620 ($\text{R}^3=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m-$ 、 $m+n=4$) (日本化薬(株)製)を挙げることができる。

【0021】また、次式で示される化合物も好適に使用できる。



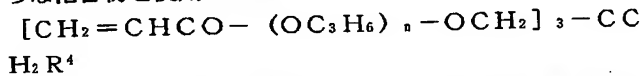
(但し、Aは(メタ)アクリル酸残基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}$ または $\text{CH}_3)\text{COO}-$)、Mは2価のアルコール残基、Nは2塩基酸残基を示し、 $n=0\sim 15$)

これらの具体例として、オリゴエステルアクリレート(市販品としてM-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500 (東亜合成化学工業(株)製)を挙げることがで

9

きる。またその他の例として市販品のR-604 (日本化薬 (株) 製)、V260、V312、V335HP (以上大阪有機化学工業 (株) 製) 等を挙げることができる。

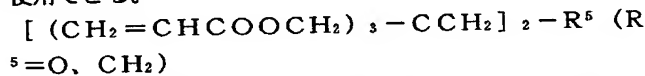
エチレン性不飽和二重結合が3つ以上の重合性化合物: 3価以上のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルを用いることができる。構造としては次式に示されるような化合物を使用できる。



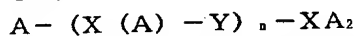
(但しnは0~8、R⁴はH、OH、CH₃から選ばれる基)

これらの具体例として、市販品のアロニックスM-309 (n=0、R⁴=CH₃)、同M-310 (n=1、R⁴=CH₃) (東亜合成化学工業 (株) 製)、KAYARAD TMPTA (n=0、R⁴=CH₃) (日本化薬 (株) 製)、V-295 (n=0、R⁴=CH₃)、V-300 (n=0、R⁴=OH) (大阪有機化学工業 (株) 製) を挙げることができる。

【0022】また次式に示されるような化合物も好適に使用できる。



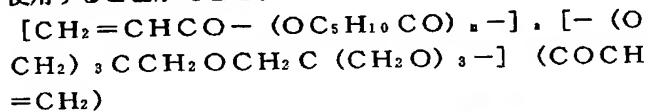
これらの具体例としては、市販品のアロニックスM-400 (東亜合成化学工業 (株) 製) を挙げることができる。同様に次式に示されるような化合物も好適に使用できる。



(但しAは(メタ)アクリル酸、Xは多価アルコール、Yは多塩基酸を示し、n=0~15)

具体例としては市販品のアロニックスM-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050 (東亜合成化学工業 (株) 製) を挙げることができる。

【0023】また次式に示されるような化合物も好適に使用することができる。



(但しm=1もしくは2、a=2~6の整数、b=0~6の整数)

市販品としてはKAYARAD DPCA-20 (m=1、a=2、b=4)、同DPCA-30 (m=1、a=3、b=3)、同DPCA-60 (m=1、a=6、b=0)、同DPCA-120 (m=2、a=6、b=0) (以上日本化薬 (株) 製) が挙げられる。その他にV-360、同-GPT、同-3PA、同-400 (大阪有機化学工業 (株) 製) 等を挙げることができる。重合性化合物(B)は単独でまたは2種以上用いてもよく、共重合体(ア)100重量部に対して好ましく

10

は30~200重量部、より好ましくは50~150重量部である。30重量部未満であると、露光時の感度が低下し易く、200重量部を越えると共重合体(ア)との相溶性が悪くなり、塗膜形成後の塗膜表面に膜荒れを生じることがある。

【0024】(C)光重合開始剤:本発明に用いられる光重合開始剤(C)としては、エチレン性化合物を反応せしめることが可能な光ラジカル重合開始剤、または本組成物内にエポキシ基が存在する場合はそれを反応せしめることが可能な光カチオン重合開始剤等を使用することができる。光ラジカル重合開始剤としては、たとえばベンジル、ジアセチル等のα-ジケトン類;ベンゾイン等のアシロイン類;ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類;チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類;アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、α,α'-ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類;アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類;フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物;ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化物;2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類等が挙げられ、また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CGI369、CG24-61(チバガイギー(株)製)、ルシリンLR8728、TPO(BASF(株)製)、ダロキュア1116、1173(メルク(株)製)、ユベクリルp36(UCB(株)製)等を挙げることができる。

【0025】また、光カチオン重合開始剤としては以下に示すような市販品を使用することができる。ジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33(旭電化工業(株)製)、スルホニウム塩であるオプトマーSP-150、170(旭電化工業(株)製)、メタロセン化合物であるイルガキュア261(チバガイギー(社)製)等を挙げることができる。上述した種々の光重合開始剤の中で好ましい化合物としては、光ラジカル重合開始剤として、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類ま

たはフェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物と光カチオン重合開始剤のすべてを挙げることができる。その使用量は、共重合体(ア)100重量部に対して1~50重量部が好ましく、特に5~30重量部が好ましい。1重量部未満であると、酸素によるラジカルの失活の影響(感度の低下)を受け易く、50重量部を越えると相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下したりする。また、これら光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤または光増感剤とを併用することも可能である。

【0026】本発明では、上述の共重合体(ア)、重合性化合物(B)、光重合開始剤(C)及び必要に応じて後述する各種添加剤を均一に混合する目的で有機溶剤で希釈することができる。用いる溶剤としては、共重合体(ア)及び各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。かかる溶媒としては、重合時に用いることのできた溶剤を同様に用いることができ、さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジリエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶媒を添加することもできる。

【0027】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類；エチルセロソルブアセテート等の多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等のエステル類が好適である。上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法に応じて調整することができる。組成物を均一に混合させることができれば特に限定されるものではないが、得られる組成物に対して5~50重量%、好ましくは10~40重量%である。

【0028】本発明には、パターン耐熱性、硬度をさらに向上させる目的で、エポキシ化合物を配合することができる。このようなエポキシ化合物としては、相溶性に影響がない限り限定されるものではないが、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂の他、オプトマーSS(日本合成ゴ

ム(株)製)のようなグリシジルメタクリレート含有樹脂組成物を挙げる ことができる。これらの中で特に好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等である。これらエポキシ化合物の使用量は、共重合体(ア)100重量部に対して好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~100重量部である。

【0029】本発明の組成物においては、塗布性、消泡性、レベリング性を向上する目的で界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、たとえばBM-1000、BM-1100(BM ケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(東レシリコン(株)製)等の名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、共重合体(ア)100重量部に対して好ましくは5重量部以下、より好ましくは0.01~2重量部の範囲である。

【0030】また、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。使用される接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらの接着助剤は、単独でも2種以上の組み合わせでも使用することができる。その配合量は、共重合体(ア)100重量部当たり20重量部以下が好ましく、より好ましくは、0.05~10重量部の範囲である。

【0031】また、レジスト現像時の溶解性の微調整を行うために、有機酸もしくは酸無水物を添加する事もできる。これら酸化合物は、現像時の塗膜中に、添加したもの全て若しくは一部が残存していれば効果を発揮する。添加できる化合物としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、安息香酸、けい皮酸等のモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2

ーヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリルギン酸等のヒドロキシモノカルボン酸：シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサトリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテート等の酸無水物が挙げられる。これらの中でも、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が、その効果と、溶液に対する添加しやすさから好ましい。

【0032】さらに、本発明の組成物には必要に応じて、充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することができる。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料、亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料、ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料、マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料、ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料、ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料などが挙げられる。粘度調整剤として、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これらの添加剤は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲、好ましくは、得られる組成物に対して、50重量%以下であることが好ましい。本組成物の調製は、充填材、顔料を添加しない場合には、通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材、顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミル等の分散機を用い分散、混合させればよい。また、必要に応じて、メッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0033】次に本発明の組成物の使用方法について説

明する。

1. 塗膜の形成方法：本発明においては、上述した組成物溶液を所定の被処理基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。被処理基板上への塗布方法は特に限定されず、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリーケーター法などの方法を採用することができる。なお、本発明の組成物の塗膜の乾燥条件は、組成物各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は70~120℃で5~20分間程度であり、好ましくは80~100℃である。乾燥時間が短すぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招く。

【0034】2. 露光方法：得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、200~500nmの紫外線または可視光線を照射することにより、必要な部分のみ光硬化させることができる。これらの活性光線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。また、X線、電子線なども活性エネルギー線として組成物の硬化に用いることができる。露光量は、組成物各成分の種類、配合量、乾燥膜厚によってことなるが、高圧水銀灯使用の場合、100~500mJ/cm²（（株）オーク製UV42で測定）である。

【0035】3. 現像方法：本発明における現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去し、露光部分のみ残存させ、パターンを形成させる。本発明における現像液としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニウム、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常30~360秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法等のいずれでも良い。現像後は、流水洗浄を30~90秒間行い、エアーガン等を用いて風乾させたり、オープン中で乾燥させて、所望のパターンを得ることができる。

【0036】4. 後処理：本発明の組成物は、前期活性化光線またはエネルギー線の照射のみでも、十分に硬化さ

15

せることができるが、用途に応じてさらに、追加の露光（以下、後露光と記す。）や加熱によって硬化させることができる。特に、永久膜として用いる場合には好ましい。後露光としては、前記露光方法と同様の方法で行うことができ、露光量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合100～1000mJ/cm²（（株）オーク製UV42）が好ましい。また、加熱硬化の方法は、ホットプレート、オープン等の加熱装置を用いて、所定の温度たとえば100～200℃で所定の時間、たとえばホットプレート上なら5～60分間、オープン中では30～90分間加熱処理をさせればよい。こうすることによって、さらに良好な特性を有する硬化物を得ることができる。

【0037】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、特にことわりの無い限り、部は重量部、％は重量％を示す。

(1) 共重合体（ア）の合成

共重合体（ア）の実施例として共重合体1～5を、比較例として共重合体6を合成した。以下に詳細を述べる。

① 共重合体1の合成（実施例1）

ドライアイス／メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2，2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gと、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル250.0g、およびジエチレングリコールモノメチルエーテル150.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸25.0g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル62.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート87.5g、スチレン62.5g、1，3-ブタジエン12.5gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度を4時間保持した後、90℃で1時間加熱させて重合を終結させた。重合転化率は99％であった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体を得た。凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を60℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体を得た。

【0038】② 共重合体2の合成（実施例2）

重合開始剤として2，2'-アゾビス-2，4-ジメチルバレロニトリル10.0gを、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル250.0g、および乳酸エチル150.0gを、モノマーとしてメタクリル酸30.0g、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル75.0g、シクロヘキシルメタクリレ-

16

ト70.0g、スチレン65.0g、1，3-ブタジエン10.0gを用いた以外は実施例1と同様にして転化率98％の重合体を合成した。

③ 共重合体3の合成（実施例3）

重合開始剤として2，2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gを、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル250.0gおよびエチレングリコールモノエチルエーテル150.0gを、モノマーとしてアクリル酸37.5g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル37.5g、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート125.0g、スチレン37.5g、イソブレン12.5gを用いた以外は実施例1と同様にして転化率98％の重合体を合成した。

【0039】④ 共重合体4の合成（実施例4）

重合開始剤として2，2'-アゾビス-2，4-ジメチルバレロニトリル10.0gを、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル250.0g、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル150.0gを、モノマーとしてメタクリル酸30g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル45.0g、イソボルニルメタクリレート125.0g、 α -メチルスチレン35g、イソブレン15.0gを用いた以外は実施例1と同様にして転化率97％の重合体を合成した。

⑤ 共重合体5の合成（実施例5）

重合開始剤として2，2'-アゾビスイソブチロニトリル10.0gを、溶媒としてエチレングリコールブチルエーテルアセテート250.0g、およびエチレングリコールジメチルエーテル150.0gを、モノマーとしてクロトン酸50.0g、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸50.0g、メタクリル酸グリシジル17.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート87.5g、スチレン35.0g、ブタジエン10.0gを用いた以外は実施例1と同様にして転化率98％重合体を合成した。

【0040】⑥ 共重合体6の合成（比較例）

重合開始剤として2，2'-アゾビス-2，4-ジメチルバレロニトリル10.0gを、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル250.0g、およびジエチレングリコールモノメチルエーテル150.0gを、モノマーとしてメタクリル酸87.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート87.5g、スチレン62.5g、ブタジエン12.5gを用いた以外は実施例1と同様にして転化率99％の重合体を合成した。

(2) フォトレジスト組成物の調製

(1) で得られた共重合体1を100.0g取り、ジエチレングリコールジメチルエーテル89.0gで溶解し、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド（BASF社製、ルシリン TP O）20.0g、イルガキュア 651（チバガイギー社製）10.0g、アロニックスM8060（東亜合成

化学工業(株)製)60.0g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5g、BM-1000(BMケミー社製)0.3gをそれぞれ溶解し、組成物溶液を調製した。共重合体2~6についても、共重合体種が異なる以外は同じ組成で調製し、3本ロールミルで混練し均一組成物とした。

【0041】(3) 諸特性の評価

① 厚膜解像性の評価

Ni基板上にスピンナーを用いて、各組成物を塗布した後、80℃で10分間ホットプレート上プレバークして、膜厚55 μ mの塗膜を形成した。次に、解像度測定用のネガマスク(TOPPAN-TEST-CHART-N)を介して、高圧水銀灯(ミカサ電機製ML-3型)を用いて300mJ/cm²(オーク製作所製UV-42)露光した。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.8%水溶液中で現像した。この後、流水洗浄し、窒素ブローして残存パターンを得た。これを実体顕微鏡で観察し、解像度を測定した。また、現像後の膜厚測定(テンコール社製 α ステップ200)し、残膜率(%)を求めた。ここで、残膜率とは、現像後の膜厚をプレバーク後の膜厚で除して、100をかけた値である。結果を表1に示す。

【0042】② 耐半田めっき液性

①の基板を100℃で10分間ホットプレート上で加熱し試験体とした。後述するめっき液に60℃で60分間試験体を浸漬後、流水洗浄し、被処理試験体を得た。被処理試験体を走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパタ

ーンの状態を観察し、半田めっき液耐性を評価した。

③ 半田めっき適性

Ni基板上に①と同じ方法で膜厚55 μ mの塗膜を形成した。次に、一辺若しくは直径が100~50 μ mまで10 μ m刻みの正方形及び円を解像できるネガマスクを介して高圧水銀灯(ミカサ電機製ML-3型)を用いて300mJ/cm²(オーク製作所製UV-42)露光した。これらを①と同じ方法で現像、水洗し、レジストパターンを得、100℃で10分間ホットプレート上で加熱し試験体とした。めっきは、後述のめっき液を用い、電流値1~10A/100cm²、室温下40分間通電して行い、めっき終了後のレジストパターン上のめっき液の抜け、しみこみを評価した。次いで、半田めっきを施した試験体から、レジストを剥離する為に、50℃にて攪拌中の剥離液に該試験体を10分間浸漬してレジストを剥離した。レジストを剥離したのち、基板上に形成された50 μ m \times 50 μ mのめっきパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。めっき液および剥離液の仕様を以下に示し、結果を表1に示す。

【0043】半田めっき液:ソルダロン NF(Sn/Pb=10/90)

(日本リーロナル(株)製)

剥離液の組成:5.0% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

【0044】

【表1】

表 1

実施例	解像度 —— μm	残膜率 —— %	耐めっき 液性	染み込み	めっきの抜け
1	20	94	良好	○	○
2	22	96	良好	○	○
3	30	95	良好	○	○
4	27	94	良好	○	○
5	25	92	良好	○	○
比較例	21	92	良好	○	×

染み込み・・・○ なし

× あり

めっきの抜け・・・○

50 μm 角のぬきのパターンまでめっきが均一

×

70 μm 角まで均一、50 μm 角は不均一

【0045】表1に示されるように、本発明のレジストパターンを用いた場合、めっき抜けやしみ込みのない良好な金属パターンを得ることができた。一方、水酸基を有するラジカル重合性化合物を全く用いなかった比較例では、その他の性能は良好だったものの、微細なパターンへのめっきの均一な入り込みが不十分で、めっきパターンが形成されない箇所が生じたり、不均一な形状のめっきパターンが形成された。

【0046】

【発明の効果】本発明に係わるアルカリ現像型フォトリソレジスト組成物は、不飽和カルボン酸と、水酸基を有するラジカル重合性化合物、および他のラジカル重合性化合物との特定比の共重合体を含有することを特徴とするものである。該共重合体の不飽和カルボン酸量と水酸基量

をコントロールすることによって、レジスト組成物に、優れたアルカリ現像性、厚膜解像性、剥離性、めっき液に対するぬれ性を付与することができる。また、必要に応じて共重合体中にエポキシ基をも含有させることにより、レジストパターン形成後に、レジストパターン中に存在する該共重合体を熱架橋せしめ、また、その熱架橋度合いをコントロールすることによって、用途に応じた、耐めっき液性などの耐薬品性、密着性、強度、耐半田性を持たせることもできる。こうした組成物は、回路基板形成における電気めっき用、無電解めっき用、などのめっき用レジスト、半田レジスト、エッチングレジストとして、更には層間絶縁膜、回路保護膜および精密部品加工・製造などのフォトリソレーションに好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/027

7/028

7/033

識別記号

502

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(12)

特開平 8 - 7 8 3 1 8

H 0 5 K	3/06	H
	3/18	D 7511-4E
	3/28	D

(72) 発明者 内藤 真紀子
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内